

08/522085



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1994年12月28日

出願番号

Application Number:

平成 6年特許願第340136号

出願人

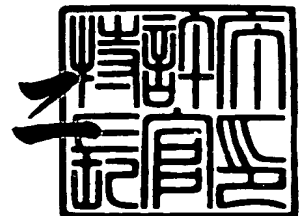
Applicant (s):

日本電装株式会社

1995年 8月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平07-3046170

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-43670

【提出日】 平成 6年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/46

【発明の名称】 酸素濃度検出器

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 田中 章夫

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 三輪 直人

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 斉藤 利孝

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 佐野 博美

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 鈴木 一徳

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

    【氏名】 藤本 正弥

【特許出願人】

    【識別番号】 000004260

    【氏名又は名称】 日本電装株式会社

    【代表者】 石丸 典生

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 6年特許願第234387号

【出願日】 平成 6年 9月 1日

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素濃度検出器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の一方又は双方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、

かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は、放射率が0.3以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が0.6以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項2】 請求項1において、上記高輻射能を有する材料は、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化銅、酸化コバルト、酸化クロム、酸化イットリウム、コージェライト、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素のグループより選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記センサ素子の内側面に設ける高放射率層は、上記高輻射能を有する材料の粒子と白金等の電極材料とを混合したペーストを上記内側面に形成してなり、上記内側電極中に一体的に設けてあることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記高放射率層を設ける表面の表面粗度は1  $\mu$ m以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項5】 固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記ヒータは、高耐熱、高輻射能を有する材料である窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素のグループより選ばれる1種又は2種以上の材料により構成されていることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項6】 固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極

と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記内側電極は高輻射能を有する材料で構成され、上記外側電極は内側電極よりも低い輻射能を有する材料で構成されていることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項7】 請求項6において、上記内側電極が、白金ブラック、酸化ルテニウムで構成されていることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項8】 請求項6において、上記内側電極は、外側電極との対面部分に外側電極よりも高い輻射能を有する材料を用いてあることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項9】 固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記内側電極は、少なくともその表面は高輻射能を有する材料で構成され、一方センサ素子の最外層には、上記内側電極よりも低い輻射能を有する材料を設けたことを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項10】 請求項1又は5において、上記ヒータは断面形状が多角形であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項11】 請求項5において、上記高輻射能を有する材料は放射率が0.6以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【請求項12】 請求項6又は9において、上記高輻射能を有する材料は放射率が0.3以上であることを特徴とする酸素濃度検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、限界電流式酸素濃度検出器など、ヒータを内蔵する酸素濃度検出器に関する。

【0002】

【従来技術】

例えば、限界電流式酸素濃度検出器（後述の図3及び図4参照）においては、コップ形のセンサ素子の内側面にヒータが内蔵されている（特開昭57-178152号公報）。このヒータは、センサ素子における固体電解質の温度を高めて、センサ素子のセンサ特性を高めるために設けられている。

【0003】

上記ヒータは、図20に示すごとく、アルミナ等のセラミック棒31の表面に、白金、タングステン等の発熱体32を設け、その外周を、アルミナのシート33により被覆したものである。この発熱体32は、上記シート23に予め印刷されており、これをシートと共にセラミック棒31の表面に巻きつけることにより形成してある。なお、符号34はリード線である。また、上記電極としては、白金系貴金属の多孔質膜が用いられている。

【0004】

【解決しようとする課題】

しかしながら、従来の酸素濃度検出器においては、エンジン排ガス等の被測定ガスが低温の場合には、そのセンサ特性が十分に発揮されず不安定な出力しか得られない場合がある。

【0005】

即ち、従来の酸素濃度検出器は、ヒータから放射される熱を受けるセンサ素子の内側面に、白金の電極を設けており、この電極は導電性材料である。そして、これらの導電性材料は、一般に熱の放射率が小さく（放射率0.2以下）、ヒータから放射される熱線（特定の波長の電磁波）を殆ど反射してしまい、非常に熱効率の悪い構造となっている。

【0006】

そこで、上記被測定ガスが低温の場合には、センサ素子の固体電解質の温度を高くするため、上記ヒータの加熱温度を一層高くする必要がある。しかし、ヒータの加熱温度を高くすると、その温度上昇に伴って発熱体の断線寿命、即ち耐久性が著しく低下してしまう。

【0007】

そのため、ヒータの温度を任意に高温にすることができない。

それ故、例えば、エンジンのアイドリング時等において、排ガス温度が低い時には、センサ素子の固体電解質の加熱が不十分となり、限界電流値が不安定となるなど、酸素濃度検出器のセンサ特性が不安定となる。

【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑み、ヒータの耐久性向上を図ることができると共に、低温時にも安定したセンサ特性を発揮することができる、酸素濃度検出器を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】

本発明は、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の一方又は双方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、

かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は、放射率が0.3以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が0.6以上であることを特徴とする酸素濃度検出器にある。

【0010】

本発明において最も注目すべきことは、センサ素子の内側面及びヒータの表面の一方又は双方に上記高放射率層を設けたこと、及び上記高放射率層は、センサ素子の内側面の高放射率層においては放射率が0.3以上であり、一方ヒータの表面の高放射率層においては放射率が0.6以上であることである。

【0011】

上記高放射率層は、高輻射能を有する材料により形成する。かかる材料としては、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化銅、酸化コバルト、酸化クロム、酸化イットリウム、コージェライト、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素の1種又は2種以上を用いる。そして、これら材料中より、上記放射率が得られるものを適宜選択する。

## 【0012】

この中、特に、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ )、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、コージェライト、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ ) は、 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ における放射率が0.5以上と高いので、優れた高放射能材料である。

## 【0013】

更に、上記材料の中、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化コバルト等の金属酸化物はジルコニア等の固体電解質に比較して熱膨張係数が大きいので、両者間の密着性向上のために、アルミナ、ジルコニア等のセラミック粉末と混合使用することが好ましい。

この場合、上記金属酸化物は、上記セラミック粉末との混合物中に、10～30%含有していることが好ましい。

## 【0014】

また、上記高放射率層は、これをセンサ素子に設けた場合、大気を電極へ導入するために多孔質であり、その気孔率は10%以上とすることが好ましい。更に好ましくは50%以上である。

## 【0015】

また、上記センサ素子の内側面に設ける高放射率層は、上記高放射能を有する材料の粒子と白金等の電極材料とを混合したペーストを上記内側面に形成してなり、該内側面の電極中に一体的に設けてあるという構成を採ることもできる。この場合には、電極と高放射率層とを同時に形成することができ、製造容易である。上記電極材料としては、白金、パラジウム、金等がある。

## 【0016】

また、上記センサ素子の内側面、ヒータの表面いずれの場合にも、高放射率層を設ける表面の粗度は $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満では、高放射率層の放射率が低くなるおそれがある。また、特に好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。

上記高放射率層の厚みは $5\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。 $5\mu\text{m}$ 未満では、その効果が低いおそれがある。また、更に好ましくは $10\sim 20\mu\text{m}$ である。 $20\mu\text{m}$ を越えると膜付着力の低下に伴う剥離の問題がある。

また、上記高放射率層は、上記内側面又はヒータ表面に設けるが、必ずしもこれらの全面に設ける必要はなく、例えばヒータ発熱部の近傍に部分的に設けることもできる。

#### 【0017】

また、上記酸素濃度検出器の製造方法としては、例えば次のものがある。

即ち、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ電極を設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有し、上記センサ素子の内側面及び上記ヒータの表面の少なくとも一方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層を設けてなり、かつ上記センサ素子の内側面に設けた高放射率層は放射率が $0.3$ 以上であり、一方上記ヒータの表面に設けた高放射率層は放射率が $0.6$ 以上である酸素濃度検出器を製造するに当たり、上記高放射率層を形成する上記内側面又はヒータ表面は、表面粗度が $1\mu\text{m}$ 以上であり、かつ上記高放射率層は上記放射率を有する材料を、上記内側面又はヒータ表面の少なくとも一方に塗布し、次いで焼付ける方法がある。

#### 【0018】

上記製造方法において、表面粗度が $1\mu\text{m}$ 未満の場合には、上記のごとく、高放射率層の放射率が低くなるおそれがある。また、上記高輻射能材料を塗布するに当たっては、この材料のスラリー中に上記センサ素子、ヒータを浸漬して、そのヒータに上記材料を付着させる。上記の焼付けは、上記材料を塗布したセンサ素子、ヒータを $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ において、加熱、焼付けすることにより行う。

また、上記製造方法によれば、上記のごとき優れた酸素濃度検出器を製造することができる。

#### 【0019】

また、上述の酸素濃度検出器とは異なる構成のものとしては、例えば次のものがある。

即ち、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記ヒータは、高耐熱、高輻射能を有する材料である窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素のグループより選ばれる1種又は2種以上の材料により構成されている酸素濃度検出器がある。

【0020】

これにより、ヒータの熱をセンサ素子の内側面に効率良く放射し、ヒータの熱を効率良くセンサ素子に伝え、センサ素子を効率良く加熱することができる。

また、上述の物質以外にも高耐熱、高輻射能を有する材料であればいかなる材料等を使用してもよい。

なお、上記高輻射能材料は、前述した理由により、放射率が0.6以上であることが好ましい。

【0021】

また、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記内側電極は高輻射能を有する材料で構成され、上記外側電極は内側電極よりも低い輻射能を有する材料で構成されていることを特徴とする酸素濃度検出器がある。

【0022】

これにより、内側電極はヒータから放射される熱を効率良く吸収することができ、一方、外側電極は吸収した熱をセンサ素子外部へ放散しにくくなっている。よって、センサ素子を効率良く加熱することができる。

【0023】

上記内側電極は、例えば、白金ブラック、酸化ルテニウム等の高輻射能を有する導電物質で構成されている。

また、上記外側電極は、例えば、白金（放射率0.1）、金（放射率0.03）、パラジウム（放射率0.33）等の低い輻射能を有する導電物質で構成され

ている。

【0024】

上記内側電極は、外側電極との対面部分に外側電極よりも高い輻射能を有する材料を用い、設けてあることが好ましい。

この場合、酸素濃度検出に最低限必要な箇所のみに限定して電極を設けるため、電極材料を節約し、製造コストを低減することができる。

【0025】

また、固体電解質よりなると共に外側面と内側面にそれぞれ外側電極と内側電極とを設けてなるセンサ素子と、該センサ素子の内側面に隣接配置したヒータとを有する酸素濃度検出器において、

上記内側電極は、少なくともその表面は高輻射能を有する材料で構成され、一方センサ素子の最外層には、上記内側電極よりも低い輻射能を有する材料を設けたことを特徴とする酸素濃度検出器がある。

【0026】

上記内側電極の表面を高輻射能を有する材料で構成するには、内側電極そのものを高輻射能を有する材料で構成する方法と、内側電極の表面に高輻射能を有する材料による高放射率層を設ける方法とがある。また、上記高輻射能を有する材料は前述した各種物質を使用することができるが、前述した理由により、放射率が0.3以上であることが好ましい。

【0027】

次に、上記最外層は、材料粉末を準備し、該材料粉末をプラズマ溶射する方法、材料粉末をスラリーとし、このスラリーを塗布、焼き付ける方法、又は材料粉末をスパッタリング等の蒸着及び熱処理する方法により形成することができる。上記材料粉末としては、例えばアルミナ、ジルコニア、マグネシア等を使用することができる。上記物質の中では、放射率0.17のマグネシアを使用することが最も好ましい。

なお、上記最外層は、酸素分子等を透過することのできる、ポーラスな層でなければならない。

【0028】

また、上述したいずれの酸素濃度検出器においても、上記ヒータは断面形状が多角形であることが好ましい。

同一の断面積である柱状体においては、断面が円形であるよりも、多角形であるほうが表面積が大きくなる。このためヒータの表面積がより大きくなるため、センサ素子をより効率的に加熱することができる。

#### 【0029】

なお、本発明は、限界電流式酸素濃度検出器（実施例1）、起電力式酸素濃度検出器（実施例4）などセンサ素子とヒータとを有する各種の酸素濃度検出器に適用することができる。

更に、本発明は、内部にヒータ挿入口を有するコップ型固体電解質の周囲に電極等を積層形成したセンサ素子、または内部に一体的にヒータを設けた積層型のセンサ素子の両方に適用することができる。

#### 【0030】

##### 【作用及び効果】

本発明の酸素濃度検出器においては、センサ素子の内側面、ヒータの表面の一方又は双方に、上記高放射率層を設けてある。この高放射率層は、高輻射能を有する材料により形成してある。

高放射率層をセンサ素子内側面に設けた場合には、ヒータから放射される熱を効率良く吸収し、固体電解質を十分に加熱することができる。

#### 【0031】

また、高放射率層をヒータ表面に形成した場合も、ヒータの熱を効率良く吸収し、これをセンサ素子の内側面に効率良く放射する。また、高放射率層を上記内側面及びヒータ表面の両方に設けた場合には、上記の相乗効果が得られる。

#### 【0032】

それ故、本発明によれば、ヒータの熱を効率良くセンサ素子に伝え、センサ素子を効率良く加熱することができる。そのため、被測定ガスが低温の場合にも、ヒータの発熱体の温度を極端に高くする必要がない。それ故、ヒータの耐久性を向上させることができる。

#### 【0033】

また、センサ素子を効率良く加熱できるため、エンジン排ガス等の被測定ガスが低温の場合にも、センサ素子の温度を高くすることができ、安定したセンサ特性を発揮させることができる。

【0034】

したがって、本発明によれば、ヒータの耐久性向上を図ることができると共に、低温時にも安定したセンサ特性を発揮する酸素濃度検出器を提供することができる。

【0035】

【実施例】

実施例 1

本発明の実施例にかかる酸素濃度検出器、その製造方法及び酸素濃度検出器の評価につき、図1～図4を用いて説明する。

まず、図1、図2、図4に示すごとく、本例の酸素濃度検出器は、固体電解質20よりなると共に外側面220と内側面230とに、それぞれ外側電極22、内側電極23を設けてなるセンサ素子2と、該センサ素子の内側面230に隣接配置したヒータ3とを有する。

【0036】

上記センサ素子2の内側面230には、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層1を設けている。

本例の酸素濃度検出器4（図4）は、後述すごとく、エンジンの排ガス測定に用いる限界電流式酸素濃度検出器である。

【0037】

図1、図2に示すごとく、上記センサ素子2は、ジルコニア製の固体電解質20よりなるコップ形状を有し、その内側面230にはその表面に大気と接触する内側電極23を有し、一方、外側面220には、その一部分に筒状の、被測定ガスとしてのエンジン排ガスに接触する外側電極22を有する。これら内側電極23、外側電極22は、例えば化学メッキにより白金層を形成したものである。

【0038】

上記内側面230の表面には、上記内側電極23を覆うように、本発明にかか

る高放射率層 1 が形成してある。

また、固体電解質 20 の外側の表面には、上記外側電極 22 も覆うように、ガス拡散層 26 が、更にその外側の表面にはポーラスなトラップ層 27 が設けてある。上記ガス拡散層 26 は、プラズマ溶射されたアルミナ・マグネシアの多孔質層である。トラップ層 27 は、排ガス中のリン (P)、鉛 (Pb) 等の被毒物をトラップしてセンサ素子 2 を保護するためのもので、アルミナよりなる。

#### 【0039】

一方、ヒータ 3 は、図 1、図 2、前記図 20 に示すごとく、アルミナ等のセラミック棒 31 の表面に、白金、タングステン等の発熱体 32 を設け、その外周を、アルミナのシート 33 により被覆したものである。この発熱体 32 は、上記シート 33 に予め印刷されており、これをシートと共にセラミック棒 31 の表面に巻きつけることにより形成してある。なお、符号 34 はリード線である。

#### 【0040】

上記多孔質の高放射率層 1 の形成に当たっては、後述する高輻射能材料の粉末を水中に分散させたスラリーを準備し、これをセンサ素子 2 の内側面 230 内に塗布し、乾燥後約 1000℃ でセンサ素子を加熱することにより、焼付け形成した。上記の塗布に当たっては、センサ素子のコップ状内側面 230 内に上記スラリーを投入し、その後余分のスラリーを排出することにより行った。

上記内側面 230 の表面粗度は約 10  $\mu$ m であった。

上記高放射率層 1 の気孔率は、センサ素子の内側面の大気の拡散性を考慮して本例では 50% である。

#### 【0041】

次に、上記センサ素子 2、ヒータ 3 を装着した酸素濃度検出器 4 につき、図 4 を用いて説明する。

即ち、上記酸素濃度検出器 4 は、上記のごとく、センサ素子 2 内にヒータ 3 を挿入してなると共に、これらはハウジング 46 及び窓付きケース 461 によりカバーされている。上記両外側電極 22 及び内側電極 23 はリード線 41、42 を介して、またヒータ 3 はリード線 45 を介して、センサ素子上方のコネクタ 48 に接続されている。このように構成した酸素濃度検出器 4 は、ハウジング 46 に

取付けたフランジ47により、エンジンの排気パイプに固定される。

【0042】

また、この酸素濃度検出器4は、限界電流式で、上記外側電極22、内側電極23の間に電圧を印加することにより、固体電解質内に酸素イオンを拡散させ、この拡散する酸素イオン濃度に対する限界電流値を求める方式のものである。図3には、この酸素濃度検出器を用いて、エンジン排ガスを測定した場合における、エンジン空燃比（ $A/F = \text{空気量} / \text{燃料量}$ ）と限界電流値の関係を示した。

【0043】

実施例2

次に、上記実施例1に示した、酸素濃度検出器につき、センサ素子の内側面にのみ高放射率層を形成した場合（表1）につき、評価を行った。

上記センサ素子の内側面に形成した高放射率層の面積は、内側面の面積に対して60%であり、高放射率層の厚みは約 $20\mu\text{m}$ であった。上記の高放射率層の種類、 $500\sim 1200^{\circ}\text{C}$ における放射率は表1に示した。

【0044】

酸素濃度検出器の評価は、ヒータの温度を $1050^{\circ}\text{C}$ と一定としたとき、センサ素子の固体電解質の温度がどこまで上昇するかにつき行った。具体的には、ヒータの投入電力28W印加の条件で行った。

また、上記酸素濃度検出器をエンジン排気ガス中に置き、エンジンアイドリング時におけるセンサ特性を測定した。そして、アイドリング時におけるセンサ素子の内部抵抗を、 $20\text{k}\Omega$ 以下、 $20\sim 40\text{k}\Omega$ 、 $40\text{k}\Omega$ 以上の三段階で評価した。

これらの結果を表1に示す。

【0045】

また、比較例として、高放射率層を設けることなく、従来と同様に電極がPtメッキ、Auメッキのままの例（No. C1, C2）についても同様の測定を行った。

これらについても、同様に評価し、表1に示した。

【0046】

表1より知られるごとく、本発明にかかる酸素濃度検出器（No. 1～4）は、センサ素子の内側面に高放射率層を形成しているため、固体電解質は高い温度を示し、優れたセンサ特性を示している。これらは、上記高放射率層が0.3以上という放射率を有するためである。一方、比較例C1、C2では、固体電解質の温度が低くセンサ特性も悪い。これは比較例C1のPtメッキ、同C2のAuメッキは放射率が0.1、0.03と低いためである。

【0047】

【表1】

表1 （センサ素子の内側面に高放射率層）

	試料 No.	高放射率層	放射率	固体電解質温度	センサ特性
本 発 明	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.3	680 °C	○
	2	ZrO <sub>2</sub> 膜	0.4	690 °C	○
	3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.7	695 °C	○
	4	NiO 膜	0.9	700 °C	○
比 較 例	C1	なし (Pt)	0.1	650 °C	△
	C2	なし (Au)	0.03	640 °C	×

センサ特性の判定基準；アイドリング時の素子内部抵抗

○ 20kΩ以下      △ 20～40kΩ      × 40kΩ以上

【0048】

## 実施例3

本例の酸素濃度検出器は、図5、図6に示すごとく、高放射率層をヒータの表面に形成した例である。

本例の酸素濃度検出器は、ヒータ3において、その発熱体32の表面にアルミナシート33を被覆し、更にその表面に本発明にかかる高放射率層1を形成したものである。センサ素子2側には、高放射率層を形成していない。その他は、実施例1と同様である。

## 【0049】

本例の場合には、表2に示すごとく、3種類の高放射率層（No. 5～7）を用いた。高放射率層1の形成は、図5、6に示すごとく、ヒータの発熱体32を覆うアルミナシート33の表面に形成した。その厚みは $20\mu\text{m}$ であった。また、高放射率層1の形成は、高輻射能の材料（表2の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  又は $\text{NiO}$ ）のスラリー中にヒータを浸漬し、乾燥し、焼付けることにより行った。

また、比較例として、高放射率層1は設けず、従来と同様に、ヒータの表面にアルミナシート32を被覆したままの場合を示した。

## 【0050】

本例の酸素濃度検出器について、実施例2と同様の評価を行ない、その結果を表2に示した。

表2より、本発明の酸素濃度検出器（No. 5～7）は、ヒータに高放射率層を形成した場合にも、高い固体電解質温度を示し、優れたセンサ特性を示すことが分かる。一方、比較例C3においては、ヒータ3の最外表面にアルミナシートを有するが、その放射率は低いため、固体電解質の温度が低い。

## 【0051】

上記より知られるごとく、本発明によれば、ヒータの耐久性向上を図ることができ、また安定したセンサ特性を発揮する酸素濃度検出器を得ることができることが分かる。

【0052】

【表2】

表2 (ヒータの表面に高放射率層)

	試料 No.	高放射率層	放射率	固体電解質温度	センサ特性
本 発 明	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.6	670 °C	○
	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜	0.7	675 °C	○
	7	NiO 膜	0.9	680 °C	○
比 較 例	C 3	なし (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> シート)	0.3	650 °C	△

センサ特性の判定基準；表1に同じ

【0053】

## 実施例4

上記実施例1～3は、限界電流式の酸素濃度検出器につき例示したが、本例は、起電流式の酸素濃度検出器を示す。

この方式の酸素濃度検出器は、図7に示すごとく、起電力がある空燃比において急激に変化する特性を有するものである。

【0054】

## 実施例5

また、前記実施例で示した酸素濃度検出器において、大気側（センサ素子の内側面）の電極を白金などのペーストで形成するとき、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル等の高輻射能の耐熱性金属酸化物を、白金等の電極材料と混合してペースト電極とし、電極自体の放射率を0.3以上とする。

このように、電極と高放射率層とを一体的にすることによっても、実施例1と同様の効果を得ることができる。

【0055】

## 実施例6

本例は、前記実施例3で述べた酸素濃度検出器において、図8に示すごとく、高放射率層1をヒータ3の表面に、部分的に形成した例である。

即ち、センサ素子2において外側電極22は、固体電解質20の側面下端に帯状に設けてある。一方、上記高放射率層1も外側電極22と対面する位置である、ヒータ3の側面下端に帯状に設けてある。そして、ヒータ3の上方部には高放射率層1が設けられていない。その他は、実施例1と同様である。

#### 【0056】

エンジン空燃比制御に使用される酸素濃度検出器で、空燃比がリッチ状態にある場合には、図8に矢線に示すごとく、ヒータ3と内側電極23との形成するクリアランスから供給された酸素が、内側電極23において酸素イオンとなり、固体電解質20を通じて外側電極22へと移動する。この現象により、酸素濃度検出器は空燃比がリッチ状態にあることを検出することができる。仮に、センサ素子2の内部が酸欠状態となった場合には、正確な空燃比の検知が不可能となる。

#### 【0057】

本例の酸素濃度検出器では、ヒータ3の上方部において、内側電極23とヒータ3との間のクリアランスが広く、酸素が容易に流入する構造となっている。よって、センサ素子2内部の酸欠状態が防止され、正確な空燃比を検知することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

なお、上記高放射率層1と内側電極23とのクリアランスは、酸素等の移動を阻害しないためにも、0.1mm以上とすることが好ましい。

#### 【0058】

#### 実施例7

本例の酸素濃度検出器は、図9、図10に示すごとく、ヒータ39が高耐熱、高輻射能を有する窒化ケイ素により構成されている。

図10(A)に示すごとく、上記ヒータ39の形成に当たっては、まず窒化ケイ素よりなる同形状の成形体390を2つ準備する。上記成形体390の一方にはW-Moよりなる導体ペースト392を2ヶ所に印刷し、もう一方の成形体390にはW線391を取付ける。なお、上記W線391と導体ペースト392を同一の成形体に設けてもよい。

## 【0059】

次いで、上記導体ペースト392及びW線391を対面させつつ、両成形体390を積層し、積層体となす。次いで、上記積層体を温度1700～1800℃でホットプレス焼成し、焼成体とする。

## 【0060】

次に、図10(B)に示すごとく、上記焼成体を研削し、円柱体399とする。その後、図10(C)に示すごとく、上記円柱体399の側面に、上記導体ペースト392と導通するようにNiリード線394を2本、Au-Niロウ材393にてロウ付けする。即ち、図10(D)に示すごとく、円柱体399の側面において導体ペースト392が露出しており、該導体ペースト392を被覆するようにAu-Niロウ材393を設ける。これにより、窒化ケイ素よりなるヒータ39を得る。

このヒータ39は、図9に示すごとくセンサ素子2内に挿入配置する。

その他は実施例1と同様である。

## 【0061】

本例の酸素濃度検出器においては、ヒータ39が高耐熱、高輻射能を有する材料からなるため、センサ素子2を効率良く加熱することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

## 【0062】

## 実施例8

本例の酸素濃度検出器は、図11に示すごとく、センサ素子2上方部における内側電極23とヒータ39とのクリアランスが広く、外側電極22近傍の内側電極23とヒータ39とのクリアランスが狭くなるように構成したセンサ素子2を有する例である。

また、上記センサ素子2に挿入されるヒータ39は、実施例7に示す、高耐熱、高輻射能を有する材料より構成されたヒータ39である。その他は、実施例1と同様である。

## 【0063】

本例の酸素濃度検出器では、ヒータ3の上部において、内側電極23とヒータ

3との間のクリアランスが広く、酸素が容易に流入する構造となっている。よって、センサ素子2内部の酸欠状態が防止され、正確な空燃比を検知することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

なお、ヒータ3と内側電極23とのクリアランスは、酸素等の移動を阻害しないためにも、0.1mm以上とすることが好ましい。

#### 【0064】

##### 実施例9

本例の酸素濃度検出器は、図12に示すごとく、センサ素子2における内側電極239は高輻射能を有する材料である白金ブラックまたは酸化ルテニウムで構成された例である。

上記内側電極239の形成に当たって、白金ブラックの場合には、まず、白金ブラック粉末82重量%に、有機バインダーと有機溶剤を混合した混合物18重量%を加えペーストとする。一方、酸化ルテニウムの場合には、酸化ルテニウム粉末76重量%に、有機バインダーと有機溶剤を混合した混合物24重量%を加えペーストとする。

#### 【0065】

次に、固体電解質20の表面に上記ペーストを、曲面印刷を施すことにより、印刷塗布する。次に、上記固体電解質20を、レベリングのために、空気中に10分間放置する。次に、上記固体電解質20を焼成炉に投入し、白金ブラックの場合には、温度1100～1400℃、空気中で5時間、酸化ルテニウムの場合には760～850℃、空気中で10分間で焼成する。

これにより、固体電解質20の内側面230に、上記内側電極239を形成することができる。その他は、実施例1と同様である。

#### 【0066】

本例の酸素濃度検出器において、内面電極23は高輻射能の材料で構成されている。よって、ヒータ3の熱は効率良くセンサ素子2に伝えられ、該センサ素子2を効率良く加熱することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

#### 【0067】

## 実施例 10

本例の酸素濃度検出器は、図 13 に示すごとく、内側電極 239 の表面に高放射能を有する材料で構成された高放射率層 1 を設け、一方外側電極 229 は上記高放射率層 1 よりも低い放射能を有する材料により構成された例である。

上記高放射率層 1 は、前述の表 2 等において示す各物質により構成されている。

### 【0068】

一方、上記外側電極 229 は、上記高放射率層 1 よりも低い放射率を有するという条件の元で、例えば白金（放射率 0.1）、金（放射率 0.03）、パラジウム（放射率 0.33）により構成されている。

その他は実施例 1 と同様である。

### 【0069】

本例の酸素濃度検出器において、内側電極 23 は高放射率層 1 が設けてあるためにヒータ 3 から放射される熱を効率良く吸収することができる。一方、外側電極 22 は、低い放射率を有する材料により構成されており、熱がセンサ素子 2 の外部へ放散し難くなっている。よって、センサ素子 2 を効率良く加熱することができる。その他、実施例 1 と同様の作用効果を有する。

### 【0070】

## 実施例 11

本例の酸素濃度検出器は、図 14 に示すごとく、センサ素子 2 において、外側電極 229 との対面部分に、外側電極 229 よりも高い放射能を有する材料を用い、内側電極 239 を設けた例である。

即ち、上記外側電極 229 は固体電解質 20 の側面下端に帯状に設けてある。一方、内側電極 239 も同様に、ヒータ 3 の側面下端に帯状に設ける。そして、センサ素子 2 の上部には内側電極 239 を設けない。

### 【0071】

そして、上記内側電極 239 は実施例 9 と同様に、白金ブラック等により構成されている。また、上記外側電極 229 は、実施例 10 と同様の、低い放射率を有する白金等により構成されている。

その他は、実施例 1 と同様である。

なお、同図において、符号 238 は内側電極 239 と、図示を省略した外部端子とが導通をとるためのリード部である。

#### 【0072】

本例の酸素濃度検出器は、内側電極 239 を必要最小限の面積にのみ設けてある。よって、電極形成にかかる材料コストを低減することができる。その他、実施例 1 と同様の作用効果を有する。

#### 【0073】

##### 実施例 12

本例の酸素濃度検出器は、図 15 に示すごとく、センサ素子 2 に、内側電極 239 よりも低い輻射能を有する材料よりなる最外層 270 を設けた例である。

即ち、上記最外層 270 は、センサ素子 2 におけるガス拡散層 26 の表面に設けられてなり、その成分は、例えばアルミナ、ジルコニア、マグネシア等である。なお、最外層 270 は被測定ガスを透過し易いポーラスな層である。

#### 【0074】

また、上記最外層 270 は、上述の物質よりなる材料粉末を準備し、該材料粉末をプラズマ溶射する方法、材料粉末をスラリーとし、このスラリーを塗布、焼き付ける方法、又はスパッタリング等の蒸着及び熱処理する方法により形成することができる。

一方、上記内側電極 239 は、実施例 9 と同様に、白金ブラックにより構成されている。その他は実施例 1 と同様である。

#### 【0075】

本例の酸素濃度検出器は、内側電極 239 が高輻射能を有する材料により構成されているため、ヒータ 3 の熱を効率良く吸収することができる。一方、センサ素子 2 の最外層 270 は、低い放射率を有する材料により構成されているため、熱がセンサ素子 2 の外部へ放散し難くなっている。よって、センサ素子 2 を効率良く加熱することができる。その他、実施例 1 と同様の作用効果を有する。

#### 【0076】

##### 実施例 13

本例の酸素濃度検出器は、図16(A), (B)に示すごとく、ヒータ38の断面形状を多角形とした例である。

即ち、上記ヒータ38は断面形状が八角形であり、その表面に高輻射能を有する高放射率層1を設けてある。その他は、実施例1と同様である。

【0077】

同一の断面積を持つ柱状体においては、断面形状が円形であるよりも、多角形であるほうが、表面積が大きくなる。よって、本例のヒータ38は、表面積がより大きく、センサ素子2をより効率的に加熱することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

【0078】

#### 実施例14

上記実施例1～13は、コップ形センサ素子を用いた酸素濃度検出器につき例示したが、本例は、図17、図18に示すごとく、積層型センサ素子を用いた酸素濃度検出器49について示す。

【0079】

上記積層型センサ素子5は、発熱部395を有するヒータ3をアルミナ基板201及び202を介して、固体電解質20に積層成形してある。また、上記固体電解質20とアルミナ基板202との形成する空間において、該固体電解質20の内側面230には内側電極239が設けてある。一方、上記固体電解質20の外側面220には、外側電極22が設けてあり、該外側電極22の表面には、ガス拡散層26とトラップ層27とが順次積層されている。

【0080】

そして、上記内側電極239は、実施例9と同様に、高輻射能を有する材料である白金ブラックで構成されている。

なお、本例の内側電極239を形成するに当たり、実施例9に示すペーストを固体電解質20の内側面230に設けるが、この時はスクリーン印刷にて該部分の固体電解質20の表面に塗布する。

【0081】

また、図18に示すごとく、本例の酸素濃度検出器49においては、ヒータ3

を内蔵したセンサ素子2をハウジング46に取付けることにより構成されている。従って、前述の実施例に示すごとく、単体のヒータは使用しない。その他は実施例1と同様である。

【0082】

本例の酸素濃度検出器49において、内面電極23は高輻射能の材料で構成されている。このため、ヒータ3の熱は効率良くセンサ素子2に伝えられ、センサ素子2が効率良く加熱される。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

【0083】

実施例15

本例の酸素濃度検出器は、図19に示すごとく、実施例10におけるコップ型のセンサ素子2と同様に、内側電極23の表面に高放射率層1を設けた積層型のセンサ素子5を用いた例である。

上記高放射率層1は、前述した表2等で示す各物質により構成されている。

一方、上記外側電極229は、内側電極23よりも低い放射率を有する、例えば白金、金、パラジウムにより構成されている。その他は実施例1と同様である。

【0084】

本例の酸素濃度検出器においては、内側電極23には高放射率層1が設けてあるため、ヒータ3の熱を効率良く吸収することができる。一方、外側電極22は、低い放射率を有する材料により構成されているため、熱をセンサ素子2の外部へ放散し難くなっている。このため、ヒータ3はセンサ素子2を効率良く加熱することができる。その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図2】

実施例1の酸素濃度検出器における、センサ素子とヒータとの対面部分の拡大説明図。

【図3】

実施例 1 に示した限界電流式酸素濃度検出器の出力特性を示す線図。

【図 4】

実施例 1 の酸素濃度検出器における、全体説明図。

【図 5】

実施例 3 の酸素濃度検出器における、センサ素子とヒータとの対面部分の拡大説明図。

【図 6】

実施例 3 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 7】

実施例 4 における起電力式酸素濃度検出器の出力特性を示す線図。

【図 8】

実施例 6 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 9】

実施例 7 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 10】

実施例 7 の酸素濃度検出器における、(A) ~ (C) ヒータの製造工程説明図、(D) 図 10 (C) における A-A 矢視断面図。

【図 11】

実施例 8 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 12】

実施例 9 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 13】

実施例 10 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 14】

実施例 11 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 15】

実施例 12 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 16】

実施例 13 の酸素濃度検出器における、(A) センサ素子の断面説明図、(B

) 要部断面説明図。

【図 17】

実施例 14 の酸素濃度検出器における、センサ素子の要部断面説明図。

【図 18】

実施例 14 の酸素濃度検出器における、要部断面説明図。

【図 19】

実施例 15 の酸素濃度検出器における、センサ素子の要部断面説明図。

【図 20】

従来例における、シート巻き付け途中のヒータの斜視図。

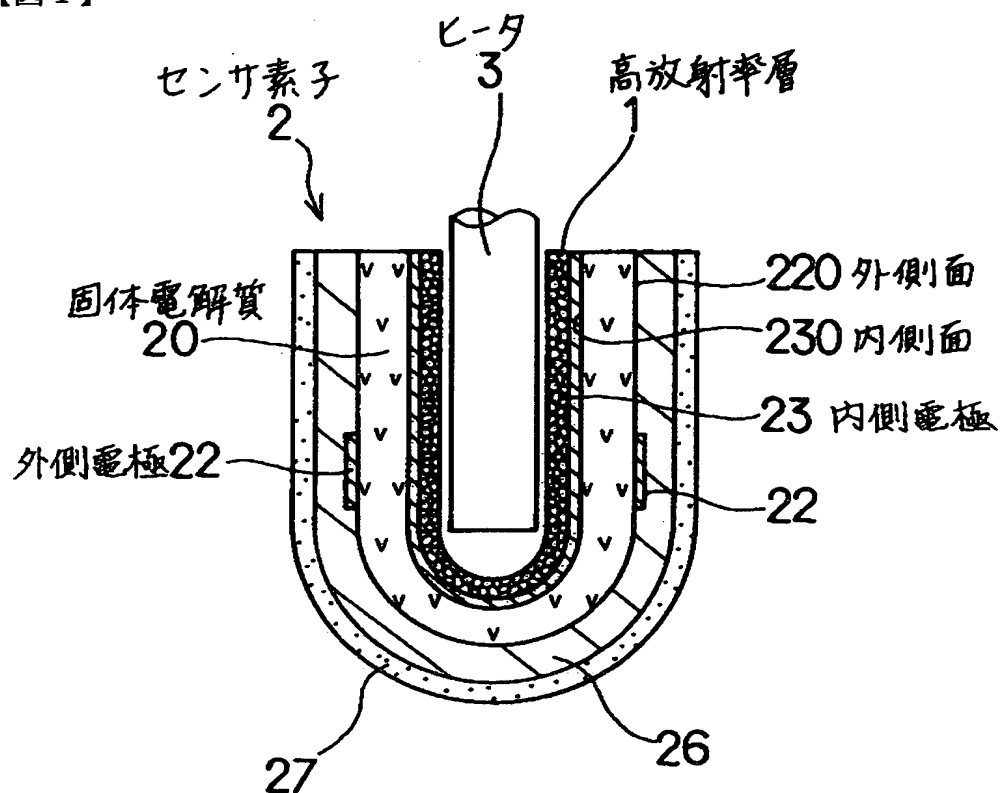
【符号の説明】

- 1 . . . 高放射率層,
- 2, 5 . . . センサ素子,
- 20 . . . 固体電解質,
- 22, 229 . . . 外側電極,
- 220 . . . 外側面,
- 23, 239 . . . 内側電極,
- 230 . . . 内側面,
- 3, 38, 39 . . . ヒータ,
- 32 . . . 発熱体,
- 4, 49 . . . 酸素濃度検出器,

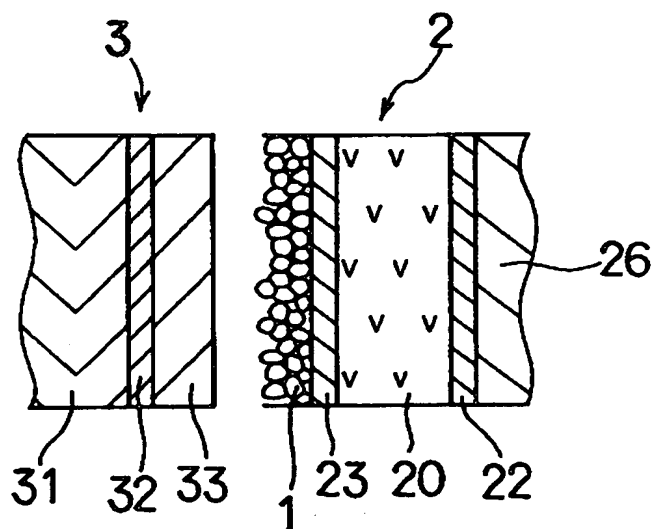
【書類名】

図面

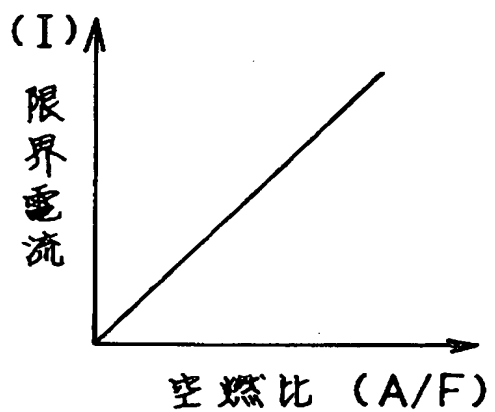
【図1】



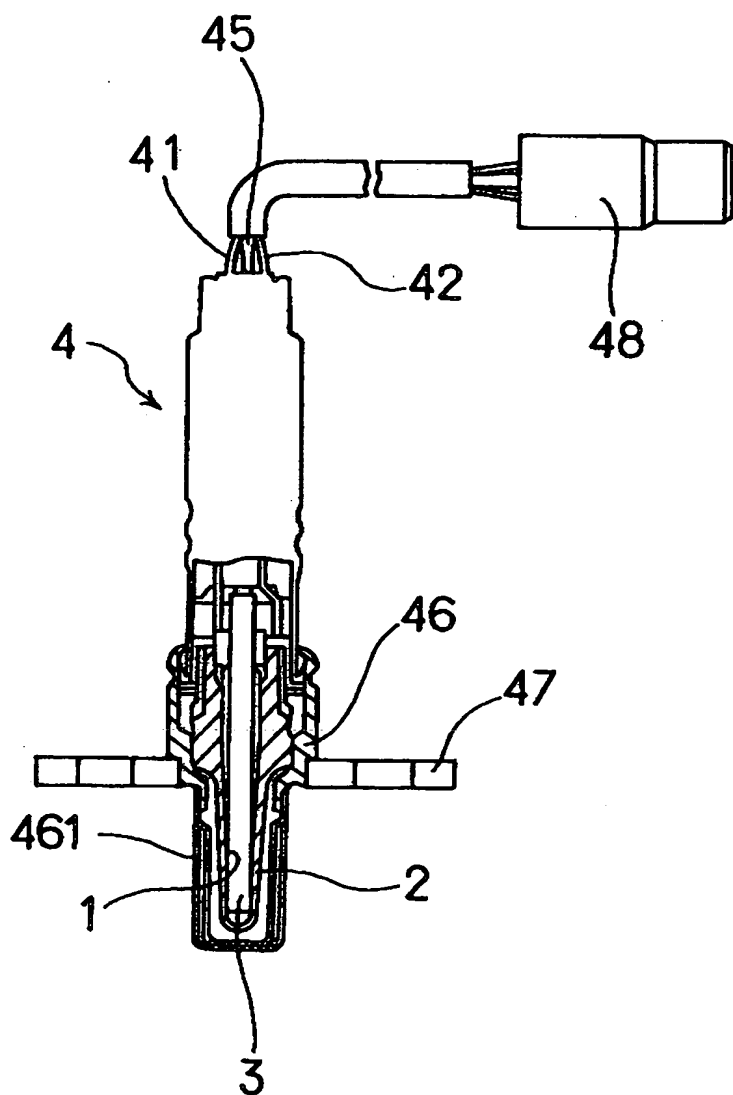
【図2】



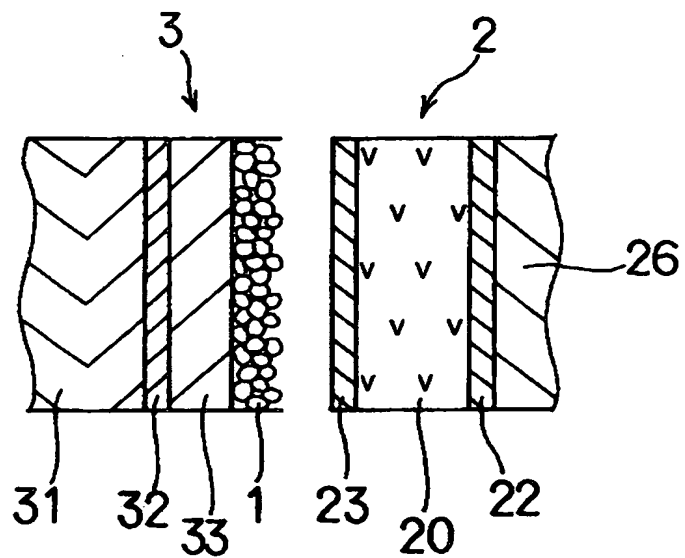
【図3】



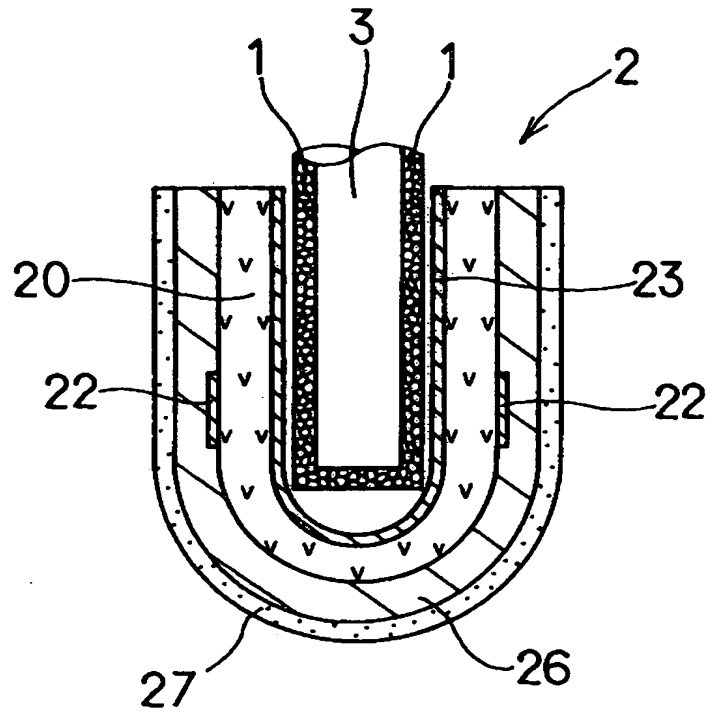
【図4】



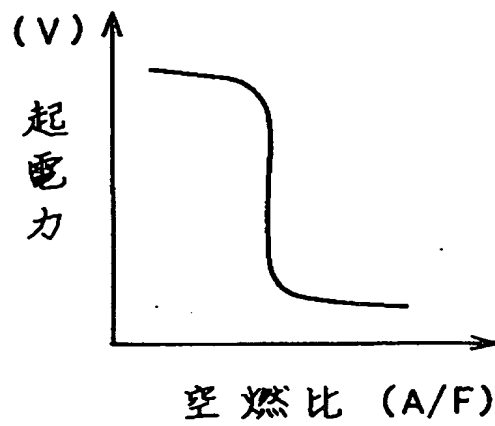
【図5】



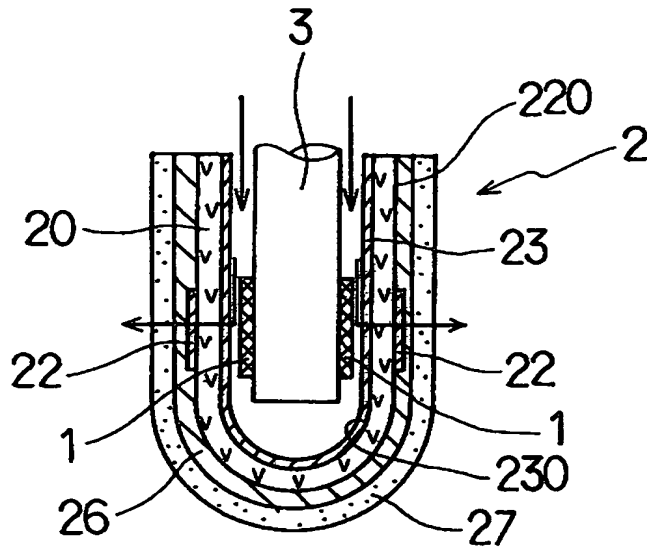
【図 6】



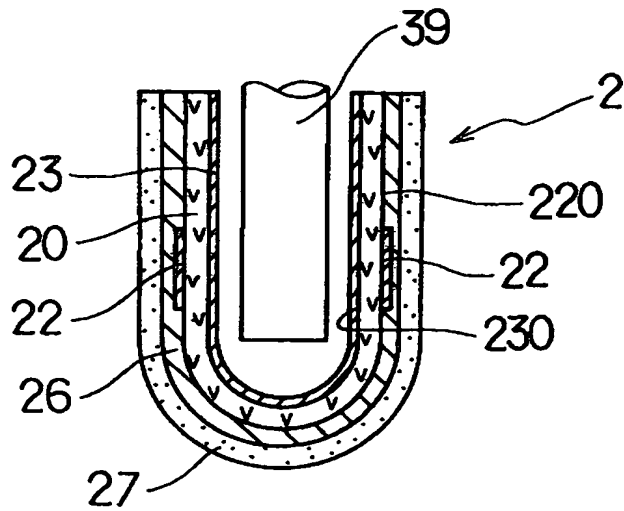
【図 7】



【図8】

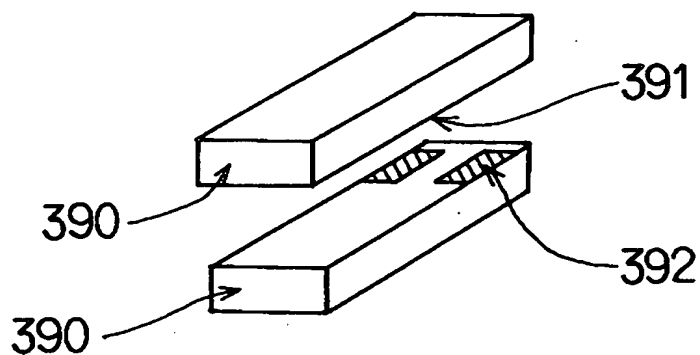


【図9】

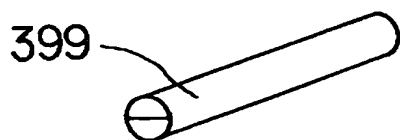


【図10】

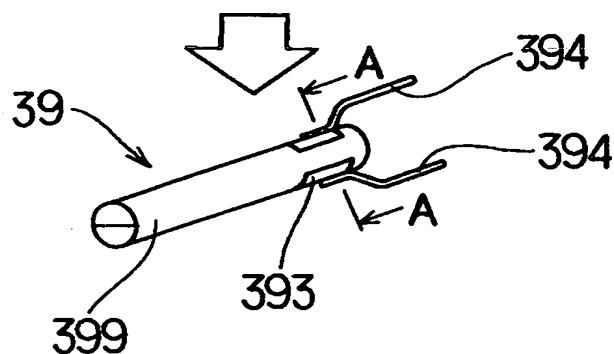
(A)



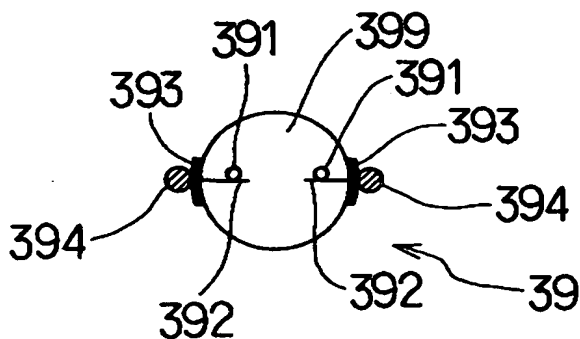
(B)



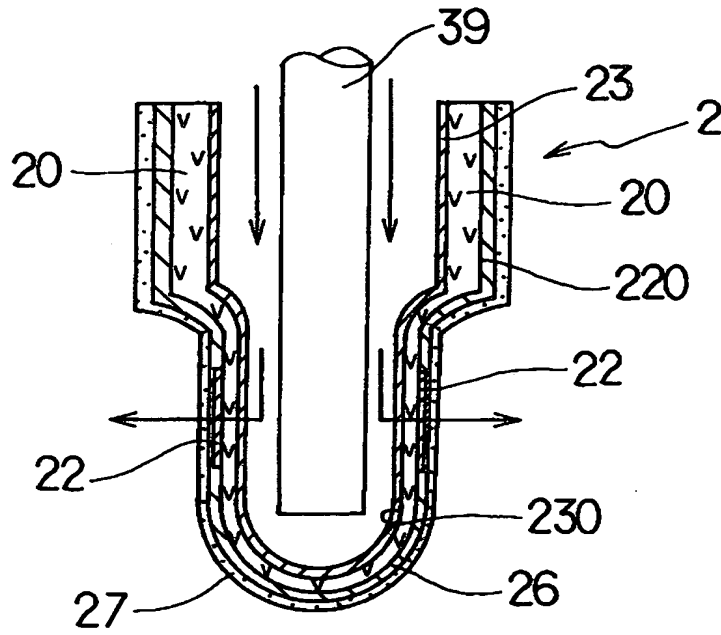
(C)



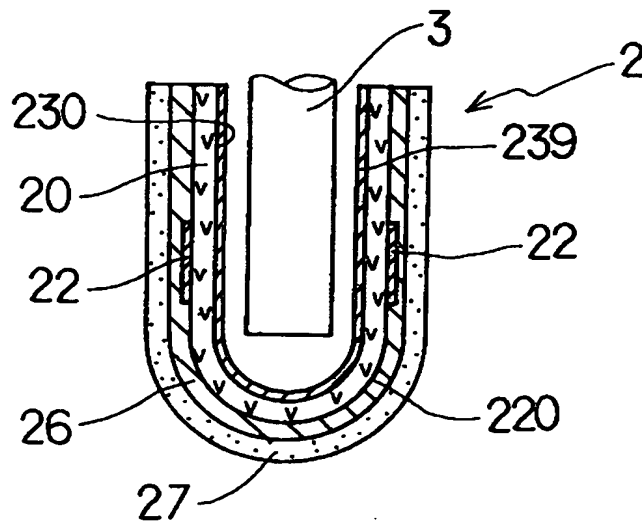
(D)



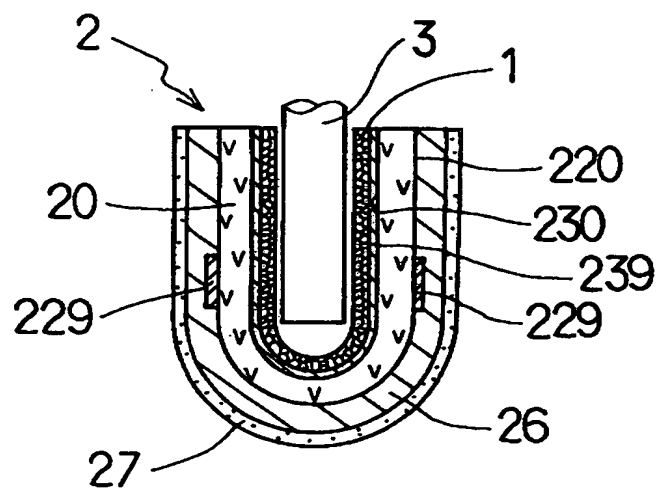
【図11】



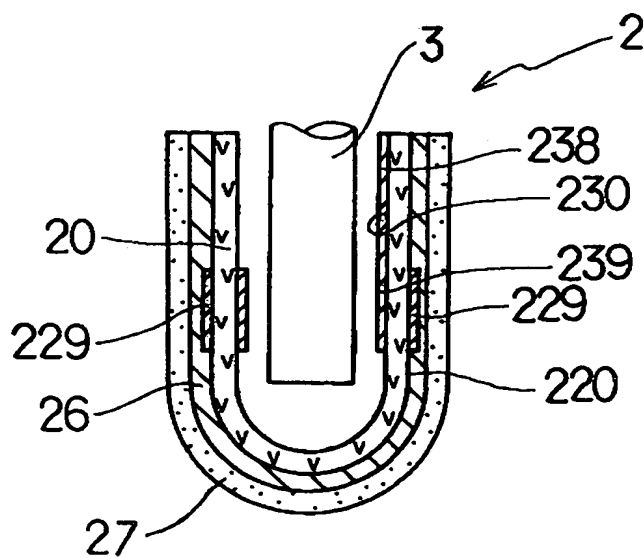
【図12】



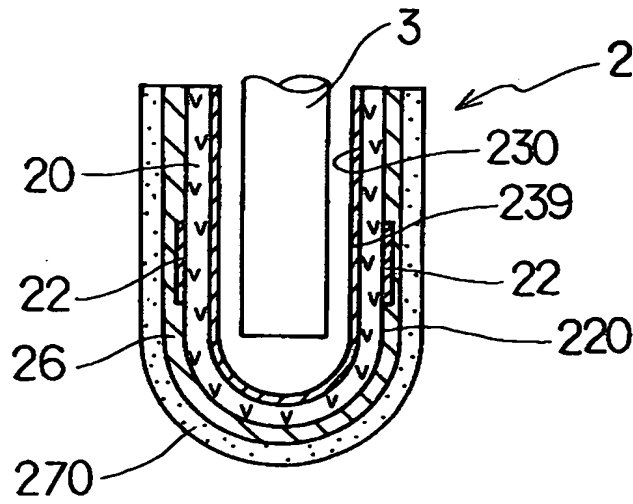
【図13】



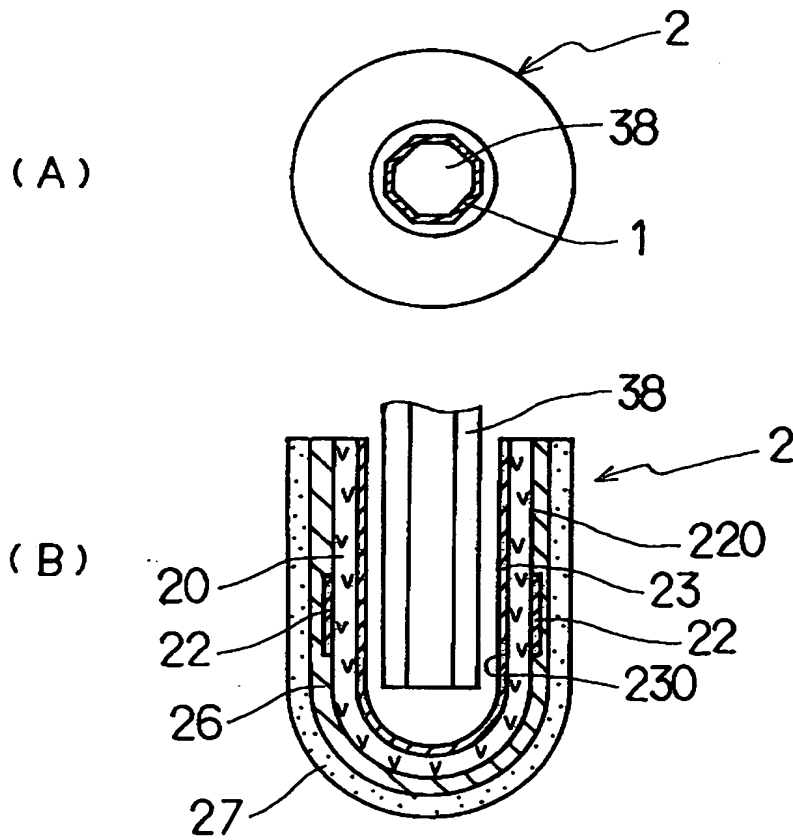
【図14】



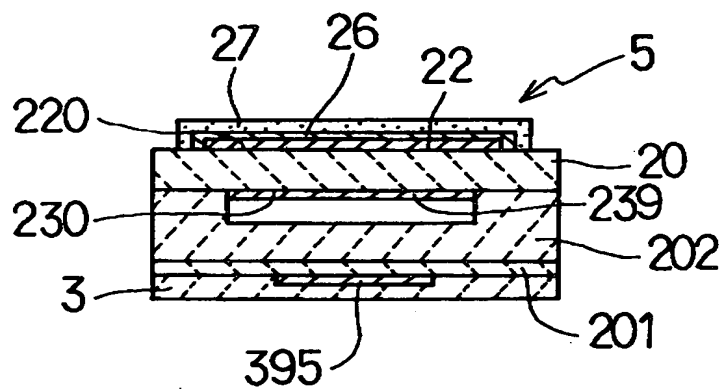
【図15】



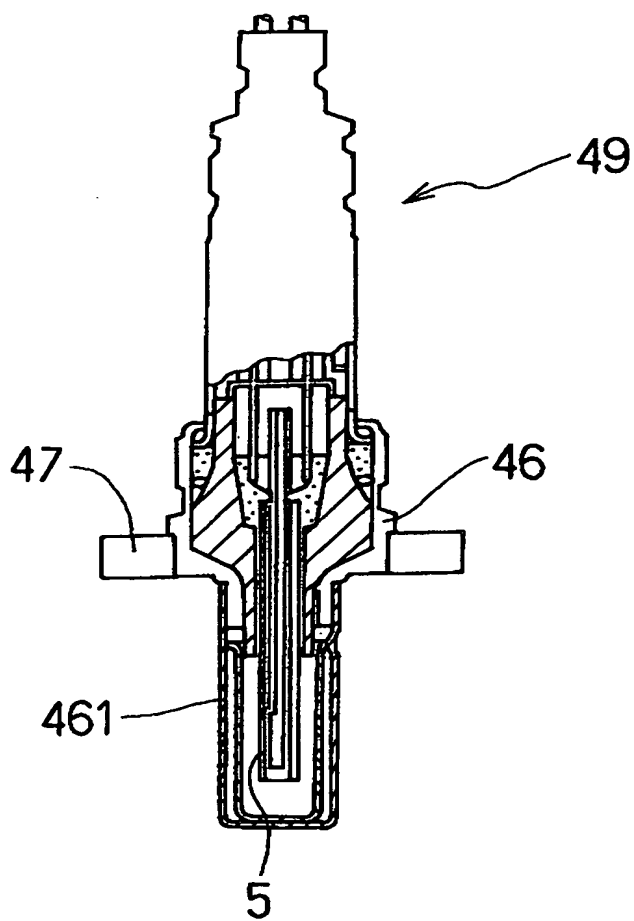
【図16】



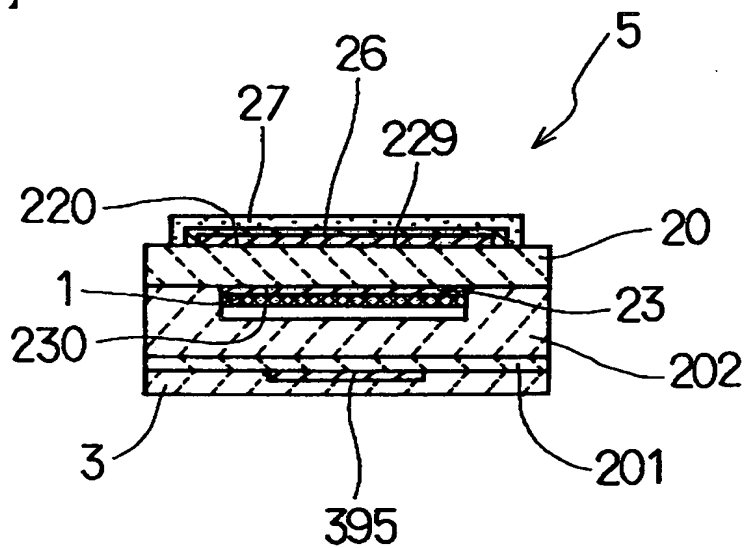
【図17】



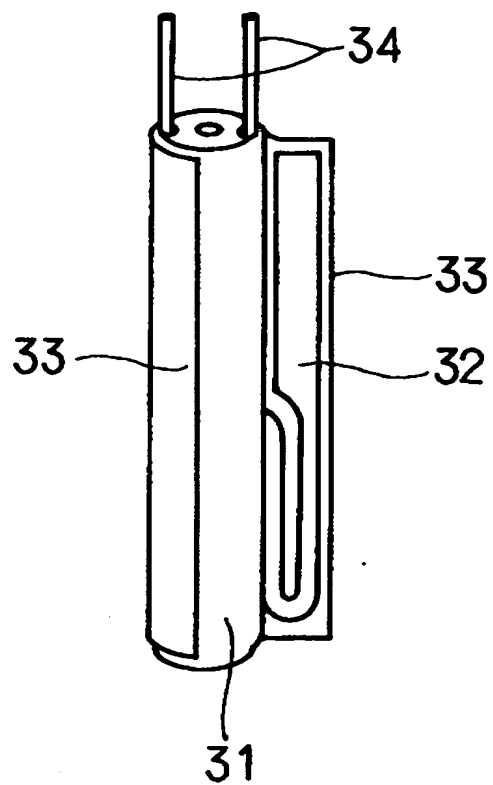
【図18】



【図19】



【図20】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 ヒータの耐久性向上を図ることができると共に低温時にも安定したセンサ特性を発揮する酸素濃度検出器を提供しようとする事。

【構成】 固体電解質20よりなると共に外側面220と内側面230にそれぞれ外側電極22と内側電極23とを設けてなるセンサ素子2と、該センサ素子2の内側面230に隣接配置したヒータ3とを有する酸素濃度検出器において、上記センサ素子2の内側面230及び上記ヒータ3の表面の一方又は双方に、高輻射能を有する材料により形成した高放射率層1を設けてなること。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000004260  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
【氏名又は名称】 日本電装株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100079142  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名  
駅永田ビル 高橋特許事務所  
【氏名又は名称】 高橋 祥泰

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004260]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名 日本電装株式会社